

Sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu i gipsu z roztworów siarczanu magnezu i prażonego dolomitu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu i gipsu z roztworów siarczanu magnezu i prażonego dolomitu w jednym procesie produkcyjnym. Wodorotlenek magnezu przeznaczony jest głównie do wytwarzanych mineralnych dolistnych nawozów zawieszinowych i produkcji materiałów ogniotrwałych, natomiast gips znajduje zastosowanie, jako nośnik wapnia i siarki, a także azotu i magnezu, do produkcji granulowanych nawozów nieorganicznych, zwłaszcza zawierających w swoim składzie mocznik albo do wytwarzania białego gipsu o specjalistycznym, zwłaszcza budowlanym przeznaczeniu.

W przedmiotowej literaturze brak jest informacji dotyczących tak skojarzonego procesu równoczesnego wytwarzania wodorotlenku magnezu i gipsu z takich surowców, jak siarczan magnezu i prażony dolomit.

Natomiast znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego P.280653 podobny proces, w którym równocześnie otrzymuje się w drodze reakcji wymiany gips i roztwór kwasu solnego. Sposób ten polega na tym, że roztwór chlorku wapniowego, otrzymywany w metodzie Solvaya jako produkt uboczny, poddaje się działaniu stężonego kwasu siarkowego, a następnie po rozdzielaniu w drodze filtracji, uzyskuje się roztwór kwasu solnego i gips, który znajduje zastosowanie jako biały pigment lub może posłużyć do otrzymania gipsu budowlanego.

Znane są także inne podobne procesy, w których obok gipsu otrzymuje się azotan potasu z roztworów siarczanu potasu i azotanu wapnia, a z roztworów ortofosforanu jednowapniowego i siarczanu potasu uzyskuje się ortofosforan jednopotasu. Stosowane są sposoby wytrącania wodorotlenku magnezu z roztworów azotanu lub chlorku magnezu w drodze strącania zawiesziną prażonego dolomitu. Wytworzony z dolomitu wodorotlenek wapnia strąca z roztworu soli magnezowej trudniej rozpuszczalny w wodzie wodorotlenek magnezu, natomiast wapń przechodzi do roztworu w postaci azotanową lub chlorkową. Do-

datkowo masa osadu zwiększa się o wodorotlenek magnezu pochodzący z dolomitu.

W opisie patentowym US4370422 ujawniono sposób wytwarzania wodorotlenku magnezu poprzez dodanie prażonego dolomitu do solanki w proporcji $(\text{MgO}+\text{CaO}) : \text{MgCl}_2$ w zakresie od 0,66 :1 do 0,05 :1 i utrzymuje się temperaturę $< 90^\circ\text{C}$ aż do utworzenia ciała stałego, a następnie oddziela i suszy osad w temperaturze nie przekraczającej 200°C . Otrzymany wodorotlenek magnezu po wyprażeniu w temperaturze 1200°C pozwala na otrzymanie tlenku magnezu o czystości 98% MgO. Znani światowi producenci związków magnezu w swoich technologiach wykorzystują zawiesinę wodorotlenków wapnia i magnezu otrzymaną z gaszonego prażonego dolomitu do strącania wodorotlenku magnezu z chlorku magnezu różnego pochodzenia.

W procesie produkcji firmy Nedmag Industries łąguje się naturalne pokłady biszofitu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a do uzyskanej solanki, po wcześniejszym oczyszczeniu od związków boru i wapnia, wprowadza się mleczo prażonego dolomitu i wytrąca wodorotlenek magnezu, który po przemyciu filtruje się, suszy, a otrzymany wodorotlenek magnezu stanowi produkt handlowy lub półprodukt do otrzymywania magnezji kaustycznej lub spiekanej.

W firmie RHI AG jako źródło chlorku magnezu wykorzystywana jest woda morska po wcześniejszym oczyszczeniu jej od zanieczyszczeń mechanicznych, a po wytrąceniu soli wapnia kierowana jest do zbiorników reakcyjnych, do których dodawana jest oczyszczona zawiesina prażonego gaszonego dolomitu, a otrzymana mieszanina kierowana jest do osadników wodorotlenku magnezu. W kolejnych etapach prowadzone są procesy zagęszczania, przemywania, kalcynacji, brykietowania i spiekania w celu uzyskania magnezji prażonej. Wszystkie opisane sposoby wykorzystują naturalne źródła chlorku magnezu i dolomitu, które znajdują się w bezpośrednim położeniu producentów, co stwarza zarówno dogodne uwarunkowania produkcyjne i ekonomiczne.

Celem wynalazku było opracowanie technologii otrzymywania wodorotlenku magnezu i gipsu z dolomitu, taniego ubocznego kwasu siarkowego i

gorszej jakości węglanowych lub kalcynowanych form magnezytów, bez potrzeby stosowania naturalnego chlorku magnezu czy wody morskiej, przy zbliżonej opłacalności ekonomicznej.

Sposób otrzymywania wodorotlenku magnezu i gipsu z roztworów siarczanu magnezu i prażonego dolomitu według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór siarczanu magnezu o stężeniu 25 - 35% masowych połączony z wodnym roztworem azotanu wapnia o stężeniu 1 - 15% masowych miesza przez okres 30 - 180 minut, a następnie uzyskaną zawiesinę gipsu w wodnym roztworze azotanu magnezu filtruje się, a otrzymany osad gipsu korzystnie poddaje się przemywaniu. Do otrzymanego filtratu w postaci wodnego roztworu azotanu magnezu wprowadza się zawiesinę wodorotlenków wapnia i magnezu, otrzymaną w procesie gaszenia prażonego dolomitu, zawierającą 90 do 100 % masowych stechiometrycznej ilości tlenu wapnia, w przeliczeniu na zawarty w roztworze azotanu magnezu kation magnezowy, przy czym reagenty poddaje się mieszaniu przez okres 60 do 240 minut. Z kolei otrzymaną zawiesinę wodorotlenku magnezu w wodnym roztworze azotanu wapnia filtruje się w temperaturze 36 do 40°C, przemywa oddzielony wodorotlenek magnezu, a wodny roztwór azotanu zawraca się do początku procesu.

Do strącania gipsu wprowadza się azotan wapnia w ilości 1 do 5% masowych większej od ilości stechiometrycznej określonej równaniem reakcji wymiany z siarczanem magnezu.

Do przemywania osadów gipsu i wodorotlenku magnezu stosuje się wodę.

Do gaszenia prażonego dolomitu stosuje się popłuczyny w postaci roztworu wodnego azotanu magnezu otrzymane z przemywania osadu odfiltrowanego gipsu i/lub wodorotlenku magnezu.

Ilość wody użytej do przemywania odfiltrowanych osadów wodorotlenku magnezu i gipsu odpowiada różnicy mas wody wyprowadzonej z tymi produktami i wprowadzonej z roztworem siarczanu magnezu.

Straty ilości azotanu wapnia występujące w procesie uzupełnia się poprzez dodanie do części lub całości roztworu azotanu wapnia znajdującego się w

układzie równoważnej ilości kwasu azotowego, wapna hydratyzowanego lub wapna palonego.

Przykład.

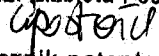
Do mieszalnika wprowadza się 3180,0 kg wodnego roztworu zawierającego 159,0 kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 3,7 kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ oraz 345,4 kg wodnego roztworu siarczanu magnezu zawierającego 108,6 kg MgSO_4 , które miesza się przez okres 60 minut, po czym schładza do temperatury 20°C, a następnie zawieszoną gipsu w wodnym roztworze azotanu magnezu poddaje się filtracji. Otrzymuje się 223,9 kg gipsu, zawierającego 30,1% masowych wilgoci, mierzonej w temperaturze 45°C i 3,7 kg azotanu magnezu oraz 3301,5 kg filtratu w postaci wodnego roztworu azotanu magnezu o stężeniu 4,1 % masowych $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, który kieruje się do reaktora wytrącania wodorotlenku magnezu, do którego wprowadza się także mleczko dolomitowe w postaci zawiesiny wodorotlenków wapnia i magnezu, otrzymane w procesie gaszenia prażonego dolomitu. Reagenty poddaje się mieszaniu przez okres 180 minut, po czym zawieszony wodorotlenku magnezu w wodnym roztworze azotanu wapnia w ilości 3558,5 kg filtruje się na filtrze próżniowym w temperaturze 38°C, otrzymując 3161,2 kg wodnego roztworu, zawierającego 147,3 kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i 3,7 kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, który kieruje się do następnego cyklu produkcyjnego. Natomiast otrzymany wodorotlenek magnezu przemywa się wodą w ilości 104 kg, otrzymując 330,3 kg placka o zawartości 68,8% masowych wilgoci, oznaczonej w temperaturze 105°C, zawierającego 20,8% masowych wodorotlenku magnezu w przeliczeniu na MgO oraz 171 kg popłuczyn, które kieruje się do procesu gaszenia prażonego dolomitu.

W celu uzupełnienia ilości $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wyprowadzonej z produktami do 20,0 kg wodnego roztworu uzyskanego po filtracji wodorotlenku magnezu kierowanego do niezależnego reaktora dozuje się mieszając 4,5 kg wapna palonego o zawartości 90,0% masowych CaO, a następnie wprowadza się 14,3 kg kwasu azotowego o stężeniu 63,0% masowych HNO_3 . Reagenty miesza się przez minimum 30 minut, otrzymując wzbogacony o 11,7 kg $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wodny roztwór azotanu wapnia w ilości 38,8 kg, który wprowadza się do procesu wraz z

zawracanym wodnym roztworem azotanu wapnia w ilości 3141,2 kg, pochodzącym z procesu filtracji wytrąconego $Mg(OH)_2$.

Proces gaszenia prażonego dolomitu przebiega w niezależnym mieszalniku, do którego kieruje się podgrzane do temperatury $46^{\circ}C$ popłuczyny z przemysławania wodorotlenku magnezu, do których wprowadza się powoli 95,5 kg prażonego dolomitu z udziałem 52,2 kg CaO i 34,8 kg MgO i miesza się do zakończenia egzotermicznej reakcji, a otrzymaną zawiesinę sezonuje się przez 12 godzin. Następnie zawiesinę filtruje przez gęste sito, otrzymując po rozdziale 257 kg zawiesiny w postaci mlecza dolomitowego, w której masa wodorotlenku wapnia w przeliczeniu na CaO wynosi 50,2 kg, a masa wodorotlenku magnezu - odpowiednio 33,8 kg, zaś pozostały na sicie osad w ilości 9,5 kg zawiera 2,0 kg CaO i 1,0 kg MgO. Otrzymane mleczo dolomitowe kieruje się do reaktora buforowego, zapewniającego jednorodność zawiesiny, z którego dozuje się do reaktora, zapewniającego przebieg procesu strącania wodorotlenku magnezu.

Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
PEŁNOMOCNIK

mgr inż. Elżbieta Postolek

rzecznik patentowy